

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-180115

(43) 公開日 平成10年(1998)7月7日

(51) Int.Cl.⁶
B 01 J 33/00
35/02
37/02 301
C 01 B 33/12
C 09 D 7/12

識別記号
F 1
B 01 J 33/00
35/02 J
37/02 301 C
C 01 B 33/12 C
C 09 D 7/12 Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平8-343373

(22) 出願日 平成8年(1996)12月24日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 下林 浩太郎
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(54) 【発明の名称】 光触媒粒子体およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】光触媒粒子の表面に光劣化の発生を高度に防止する被膜を形成すると共に、被膜による光量の低下が少なく、光触媒粒子自体の機能を充分に発揮させることができる光触媒粒子体およびその製造法を提供することを課題とする。

【解決手段】本発明は、光触媒粒子の表面にSiO₂被膜を形成してなる光触媒粒子体に関するものであり、具体的には、アルコキシシランを加水分解して光触媒粒子の表面にSiO₂を析出させることにより、SiO₂被膜が形成されたガラス質コートの光触媒粒子体を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】光触媒粒子の表面にSiO₂被膜を形成してなる光触媒粒子体。

【請求項2】光触媒粒子が、酸化チタンの粒子であることを特徴とする請求項1記載の光触媒粒子体。

【請求項3】光触媒粒子が、該触媒粒子の内部および／またはその表面にV、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Pt、Auからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属および／または金属酸化物を有することを特徴とする請求項1記載の光触媒粒子体。

【請求項4】アルコキシラン、水およびアルコール系溶媒を含有する液中に、光触媒粒子を分散させた状態で加水分解反応を行ない、次いで前記液から光触媒粒子を分離し、加熱することにより、光触媒粒子の表面にSiO₂被膜を形成することを特徴とする光触媒粒子体の製造法。

【請求項5】液中のアルコキシランと水の割合（モル比）が1：2.5～10.0であることを特徴とする請求項4記載の光触媒粒子体の製造法。

【請求項6】請求項1～3の光触媒粒子体を高分子中に分散させてなる塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルコキシランを加水分解して光触媒粒子表面にSiO₂を析出させてSiO₂被膜を形成してなる光触媒粒子体およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から水処理、大気処理、土壤処理などの処理技術において、安全で、安価で、操作が簡単な処理方法が要望されている。例えば、殺菌、悪臭物、流出した原油、農薬の分解などの水処理や、NO_x、悪臭、病院内の空気中の細菌の分解などの大気処理や、畜産場・砂場の殺菌、悪臭分解などの土壤処理において、多くの提案がなされているが、光触媒活性を利用した光触媒粒子を用いる方法が一つの有利な処理方法と言われている。この方法に用いられる光触媒粒子としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンゲステン、酸化鉄などが知られており、また該光触媒粒子の内部およびその表面にV、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Pt、Auからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属および／または金属酸化物を含有してなる粒子も知られている。しかしながら、光触媒粒子を壁纸、カーテン、塗料などの有機物材料に接着させたり、混入すると、有機物材料が光分解して劣化や崩壊するという問題がある。この様な光分解への対策として、例えば、特開平7-171408号公報には水ガラス、セメントなどの無機系接着剤、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマーなどの有機系接着剤などの難分解性接着剤に、光触媒粒子を混合した塗料組成物が開示されている。

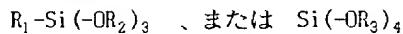
【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、無機系接着剤の場合には光触媒粒子の均一な混合が困難であったり、光透過性の低下を避けられず、また有機系接着剤の場合には長期的には接着剤ポリマーの劣化、および接着剤ポリマーと光触媒粒子との屈折率が異なるため、光透過率が低くなり、光量の不足による機能低下が避けられないことが判った。従って、光触媒粒子を難分解性接着剤に分散して、該粒子を直接接着したのでは光学的特性および光劣化に問題を残すことになる。本発明は、光触媒粒子の表面に光劣化の発生を高度に防止しうる被膜を形成すると共に、被膜による光量の低下が極めて少なく、光触媒粒子自体の機能を充分に発揮させることのできる光触媒粒子体およびその製造法を提供することを課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、光触媒粒子の表面にSiO₂被膜を形成してなる光触媒粒子体に関するものであり、具体的には、アルコキシランを加水分解して光触媒粒子の表面にSiO₂を析出させることにより、SiO₂被膜が形成されたガラス質コートの光触媒粒子体を提供する。本発明に使用される光触媒粒子としては、紫外線を含有する光を照射すると光触媒機能を発揮する粒子であり、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンゲステン、酸化鉄など、および該光触媒粒子の内部やその表面に金属および／または金属酸化物を含有する公知の光触媒粒子を使用することができる。特に、酸化チタンは良好な光触媒機能を有し、化学的に安定、かつ無害であるため好ましい。また、本発明の光触媒粒子体は、アルコキシラン、水およびアルコール系溶媒を含有する液中に、光触媒粒子を分散させた状態で加水分解反応を行ない、次いで前記液から光触媒粒子を分離し、加熱することにより、光触媒粒子の表面にSiO₂被膜を形成することによって製造することができる。

【0005】使用するアルコキシランとしては、下記の一般式



（ただし、R₁、R₂、R₃は、同種または異種の炭素数が1～4のアルキル基）で表されるアルコキシランが好ましく用いられる。前記の一般式で表されるアルコキシランの具体例としては、例えばテトラメトキシラン、テトラエトキシラン、テトラ-n-ブロボキシラン、テトライソプロポキシラン、テトラ-n-ブトキシラン、テトラ-sec-ブトキシラン、テトラ-tert-ブトキシランの如きテトラアルコキシラン、メチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、エチルトリメトキシラン、エチルトリエトキシラン、n-プロピルトリメトキシラン、n-ブロピルトリエトキシラン、イソプロピルトリメトキシランの如きモノアルキルトリアルコキシランなどが挙げられる。アルコール

系溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどが例示される。

【0006】光触媒粒子の表面にSiO₂被膜を形成するには、光触媒粒子を上記アルコキシシラン、水およびアルコール系溶媒を含有する液中に投入し、均一に分散するよう十分に攪拌して、加水分解反応を行なわせた後、前記液から処理済みの光触媒粒子を分離し、分離した粒子を加熱することによりSiO₂被膜が形成された光触媒粒子体が得られる。加熱処理は、200°C以下の温度で処理する乾燥処理でも被膜強度の向上が見られるが、200°C程度で1~3時間加熱するのが被膜強度の向上に効果的である。前記説明のアルコキシシラン、水およびアルコール系溶媒を含有する液には、加水分解・重縮合反応を促進するため、塩基または酸を加えるとよい。塩基としては、アンモニア化合物、有機のアミノ化合物などが用いられ、酸としては硝酸、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、蟻酸、蔥酸などの有機酸を用いることができる。上記のSiO₂被膜の形成において、液中のアルコキシシランと水の割合（モル比）は1:2.5~1.00するのがよく、また光触媒粒子の量は、該光触媒粒子とSiO₂被膜の合計量に対して容量基準で5~9.5%、就中、5~9.5%とするのが、被膜強度、光触媒粒子自体の機能低下が生じさせないので好ましい。

【0007】このようにして調整した光触媒粒子体は、そのまま又は溶媒に分散させた溶媒分散液とした後、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂などの高分子からなる塗料組成物に分散混合させて、塗膜の形態で光触媒活性を発現させることができる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなどの高分子中に分散させてフィルムやシートの形態で使用することもできる。

【0008】

【実施の態様】

実施例1

テトラエトキシシラン3.0m1、エチルアルコール2.50m1および水2.00m1からなる溶液の調整を行ない、その溶液中に平均粒子径5μmの酸化チタン粒子3.0gを混合して攪拌機で攪拌しながら水酸化アンモニウム7m1を添加した。次いで、加水分解反応を3時間行なった後、水洗、済過し、200°Cで2時間加熱乾燥した。その結果、表面にSiO₂被膜が形成された酸化チタン粒子が得られた。次に、前記SiO₂被膜の酸化チタン粒子9.8gと酢酸ビニルーアクリルコポリマー（大日本インキ化学工業社製、ポンコート6290）0.7gと水2.4.8m1を3時間攪拌して十分に混合して、前記SiO₂被膜の酸化チタン粒子が均一に分散した塗料組成物を得た。この塗料組成物を20cm²のガラス板に塗布した後、120°Cで10分間乾燥させて厚さ1mmの光触媒を得た。この光触媒の試料片に、紫外光強度が7mW/cm²となるように紫外線光を5時間照射した。この紫外線照射前後の光触媒中のポリマーの重量変化を測定した結果、重量変化は認められず、ポリマーは分解していなかった。

た後、120°Cで10分間乾燥させて厚さ1mmの光触媒を得た。この光触媒の試料片に、紫外光強度が7mW/cm²となるように紫外線光を5時間照射した。この紫外線照射前後の光触媒中のポリマーの重量変化を測定した結果、重量変化は認められず、ポリマーは分解していなかった。

【0009】実施例2

テトラメトキシシラン3.0m1、エチルアルコール1.25m1および水1.00m1からなる溶液の調整を行ない、その溶液中に平均粒子径5μmの酸化チタン粒子3.0gを混合して攪拌機で攪拌しながら硝酸1.3m1を添加した。次いで、加水分解反応を3時間行なった後、水洗、済過し、200°Cで2時間加熱乾燥した。その結果、表面にSiO₂被膜が形成された酸化チタン粒子が得られた。SiO₂被膜の厚さを調整するため、上記SiO₂被膜が形成された酸化チタン粒子について、上記と同様のSiO₂被膜形成処理を2回繰り返して光触媒粒子体を得た。次に、前記SiO₂被膜の酸化チタン粒子9.8gと酢酸ビニルーアクリルコポリマー（大日本インキ化学工業社製、ポンコート6290）0.7gと水2.4.8m1を3時間攪拌して十分に混合して、前記SiO₂被膜の酸化チタン粒子が均一に分散した塗料組成物を得た。この塗料組成物を20cm²のガラス板に塗布した後、120°Cで10分間乾燥させて厚さ1mmの光触媒を得た。この光触媒の試料片に、紫外光強度が7mW/cm²となるように紫外線光を5時間照射した。この紫外線照射前後の光触媒中のポリマーの重量変化を測定した結果、重量変化は認められず、ポリマーは分解していなかった。

【0010】比較例1

実施例1で使用した未被覆の酸化チタン粒子9.8gと酢酸ビニルーアクリルコポリマー（大日本インキ化学工業社製、ポンコート6290）0.7gと水2.4.8m1を3時間攪拌して十分に混合して、酸化チタン粒子が均一に分散した塗料組成物を得た。この塗料組成物を20cm²のガラス板に塗布した後、120°Cで10分間乾燥させて厚さ1mmの光触媒を得た。この光触媒の試料片に、紫外光強度が7mW/cm²となるように紫外線光を5時間照射した。この紫外線照射前後の光触媒中のポリマーの重量変化を測定した結果、8.5%の重量変化が認められ、酸化チタン粒子の光触媒機能によってポリマーの大部分が分解されていた。

【0011】

【発明の効果】本発明は、光触媒粒子の表面にガラス質のSiO₂被膜を形成してなる光触媒粒子体およびその製造法を提供するものであり、光触媒粒子体を担持する紙、高分子ポリマー等の光劣化の発生を高度に防止しうると共に、被膜による光量の低下も極めて少ないため、光触媒粒子自体の機能を充分に発揮させることができる。